

R. Wagner

1968







Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41545303\\_0049](https://archive.org/details/IA41545303_0049)

Z U R K E N N T N I S D E R  
2 - H Y D R O X Y - P H E N Y L H Y D R A Z I N E  
S O W I E I H R E V E R W E N D U N G A L S  
H E T E R O C Y C L E N B A U S T E I N E

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

vorgelegt von  
Karl Wagner  
aus Heringen/Werra

Frankfurt am Main, November 1967

Mit Genehmigung der Fakultät zum  
Druck gekürzt.

Ein Exemplar der ungekürzten Arbeit  
liegt in der Senckenberg Bibliothek  
der Universität vor.

**Dekan: Professor Dr. W.Martienssen**

**Erster Berichterstatter: Professor Dr. W.Ried**

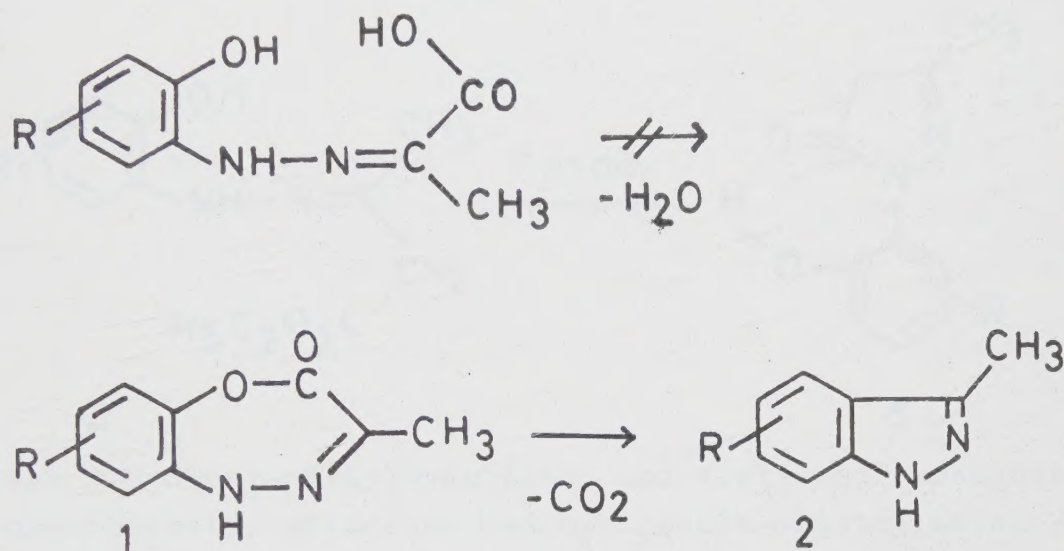
**Zweiter Berichterstatter: Prof. Dr. Th.Wieland**

**Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1968**

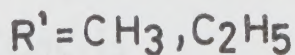
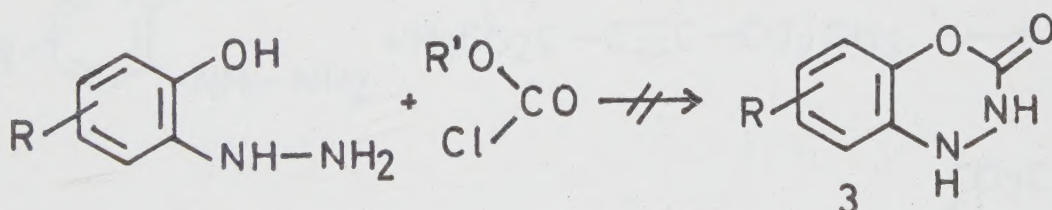


Durch Reduktion von o-Chinondiaziden mit Zinn(II)-chlorid in salzsaurer Lösung werden 2-Hydroxy-phenylhydrazin-hydrochloride (Tabelle 1.) dargestellt; ihre Verwendung zur Synthese heterocyclischer Verbindungen wird geprüft.

Die Umsetzung mit Brenztraubensäure liefert Brenztraubensäure-2-hydroxy-phenylhydrazone. Alle Versuche, aus ihnen durch Wasserabspaltung 2-Oxo-2,5-dihydro-1,4,5-benzoxadiazepine (1) zu gewinnen und diese durch thermolytische  $\text{CO}_2$ -Eliminierung in Indazole (2) zu überführen, scheiterten.



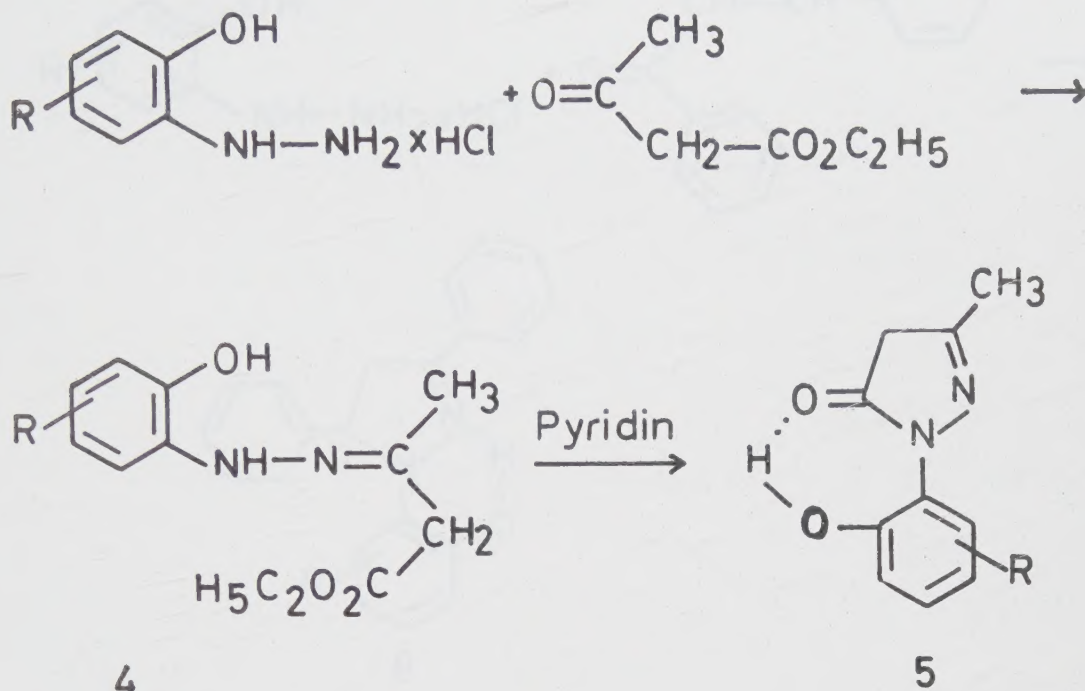
Ebenso erfolglos blieben alle Versuche, durch Reaktion der 2-Hydroxy-phenylhydrazin-hydrochloride mit Chlorameisensäureestern 2-Oxo-2,3-dihydro-1,4,5-benzoxadiazine (3) herzustellen.



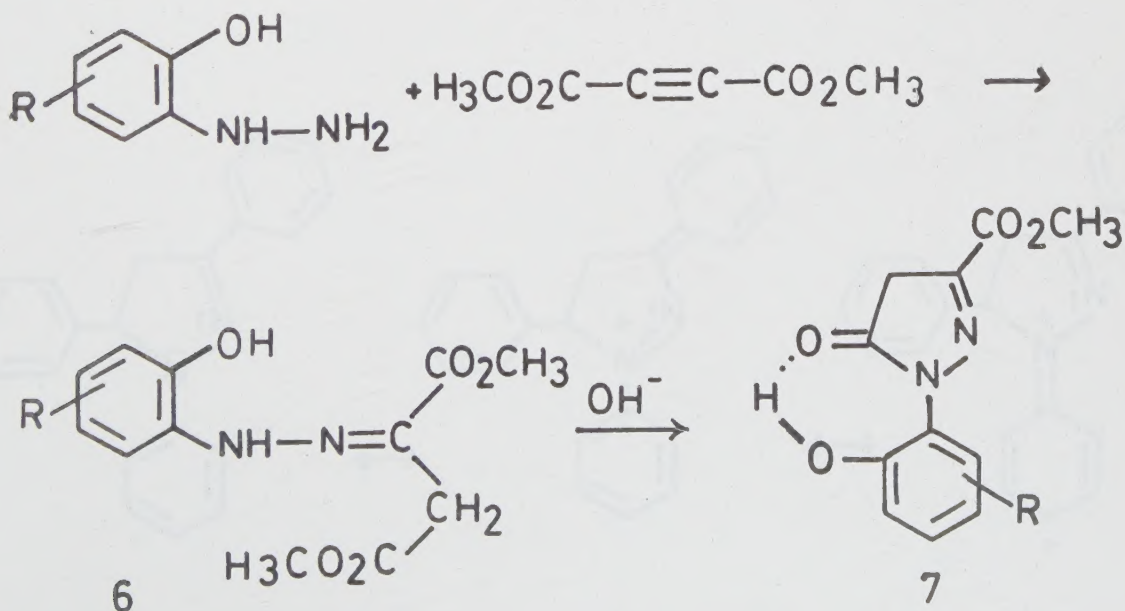
Auch bei den im folgenden aufgeführten Reaktionen wurde in keinem Fall eine Beteiligung der phenolischen Hydroxylgruppe an Ringschlußreaktionen beobachtet.



2-Hydroxy-phenylhydrazin-hydrochloride reagieren mit Acetessigsäure-äthylester über Acetessigsäure-äthylester-2-hydroxy-phenylhydrazone (4) zu 1-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolonen (5) (Tabelle 2.).

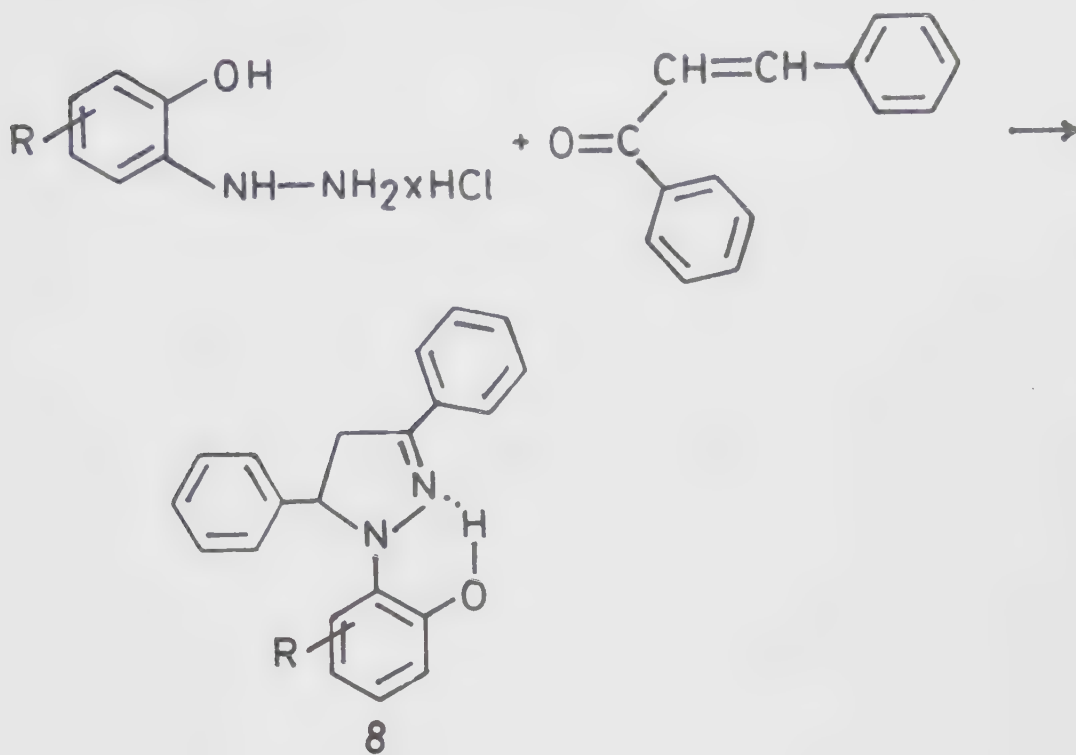


Aus 2-Hydroxy-phenylhydrazinen und Acetylendicarbonsäure-dimethylester entstehen Oxalessigsäure-dimethylester-2-hydroxy-phenylhydrazone (6). In glatter Reaktion bilden sie in verdünnter Natronlauge bei Zimmertemperatur das 1-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxycarbonyl-5-pyrazolonsystem (7) (Tabelle 3.).

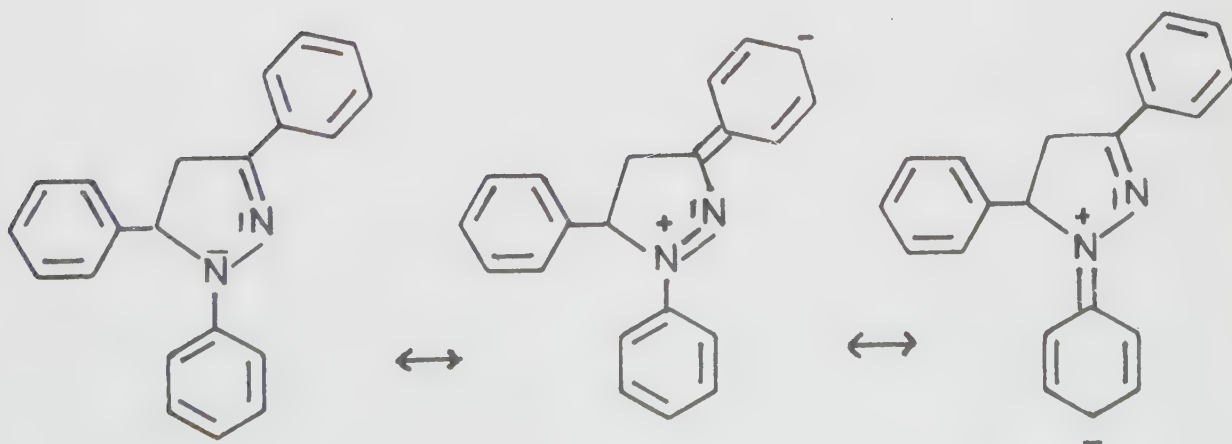




Bei der Umsetzung der 2-Hydroxy-phenylhydrazin-hydrochloride mit Benzalacetophenon werden 1-(2-Hydroxy-phenyl)3,5-di-phenyl- $\Delta^2$ -pyrazoline (8) gebildet (Tabelle 4.).

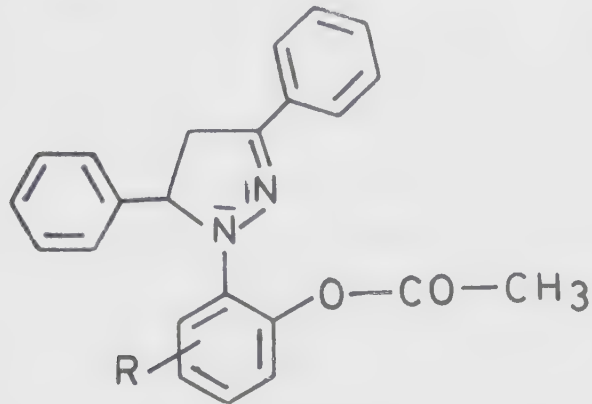


Die bekannte Fluoreszenz der 1,3,5-Triphenyl- $\Delta^2$ -pyrazoline ist bedingt durch die Phenylkerne in 1- und 3-Stellung des Pyrazolinkernes, die über mesomere Grenzstrukturen miteinander in Wechselwirkung treten.



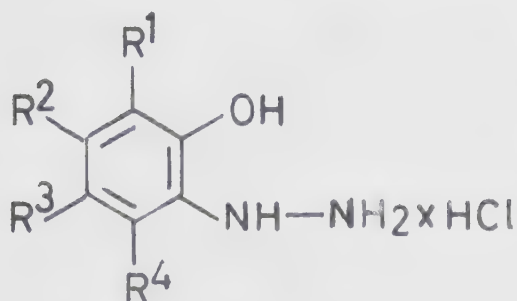


1-(2-Hydroxy-phenyl)-3,5-diphenyl- $\Delta^2$ -pyrazoline (8) fluoreszieren nicht, da die Mesomeriefähigkeit der Phenylkerne in 1- und 3-Stellung des Pyrazolinringes durch eine Wasserstoffbrücke gestört wird. Acetylierung der phenolischen Hydroxylgruppe hebt diese Störung auf und führt zu fluoreszierenden Verbindungen (9).



9

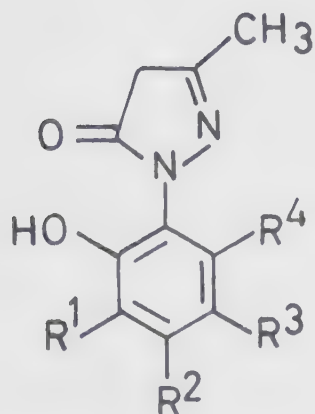




| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                                | R <sup>4</sup> | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)                                               | Ausb.<br>(%) | Zers.P.<br>(°C) | Ber./Gef.<br>%-C | %-H  |
|----------------|----------------|-----------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------|--------------|-----------------|------------------|------|
| H              | H              | H                                             | H              | C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O<br>(160,6)               | 48           | 108/09          | 44,87            | 5,65 |
| H              | H              | Cl                                            | H              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O<br>(195,1) | 68           | ab 140          | 44,72            | 5,80 |
| H              | H              | Cl                                            | H              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O<br>(195,1) | 68           | ab 140          | 36,95            | 4,13 |
| Cl             | H              | Cl                                            | H              | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O<br>(229,5) | 66           | ca. 165         | 37,13            | 4,17 |
| Cl             | H              | Cl                                            | H              | C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O<br>(229,5) | 66           | ca. 165         | 31,40            | 3,08 |
| Cl             | H              | Cl                                            | Cl             | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O<br>(264,0) | 79           | 156/57          | 31,43            | 3,19 |
| Cl             | H              | Cl                                            | Cl             | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O<br>(264,0) | 79           | 156/57          | 27,30            | 2,29 |
| Cl             | Cl             | Cl                                            | Cl             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O<br>(298,4) | 70           | ab 150          | 27,26            | 2,52 |
| Cl             | Cl             | Cl                                            | Cl             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>2</sub> O<br>(298,4) | 70           | ab 150          | 24,15            | 1,69 |
| H              | H              | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O<br>(232,7)              | 69           | 140/41          | 23,87            | 1,92 |
| H              | H              | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>2</sub> O<br>(232,7)              | 69           | 140/41          | 46,46            | 5,73 |
| H              | H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | H              | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl N <sub>2</sub> O<br>(236,7)            | 53           | ab 120          | 46,68            | 5,73 |
| H              | H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | H              | C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> Cl N <sub>2</sub> O<br>(236,7)            | 53           | ab 120          | 60,89            | 5,54 |
| H              | H              | SO <sub>3</sub> H                             | H              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S<br>(204,2)  | 82           | ab 205          | 60,74            | 5,65 |
| H              | H              | SO <sub>3</sub> H                             | H              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S<br>(204,2)  | 82           | ab 205          | 35,29            | 3,95 |
| H              | H              | SO <sub>3</sub> H                             | H              | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> S<br>(204,2)  | 82           | ab 205          | 35,30            | 3,99 |



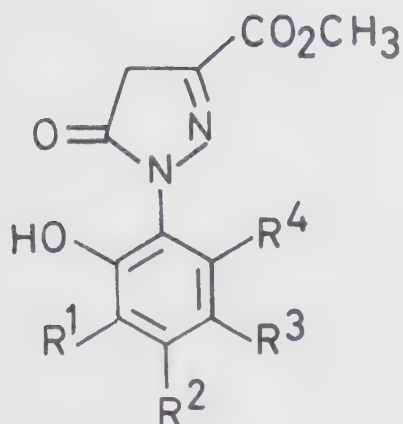
Tabelle 2.: 1-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methyl-5-pyrazolone



| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                                | R <sup>4</sup> | Summenformel<br>(Mol.-Gew.)                                                             | Ausb.<br>(%) | Schmp.<br>(°C)    | Ber./Gef.<br>%-C    %-H  |
|----------------|----------------|-----------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------------|-------------------|--------------------------|
| H              | H              | H                                             | H              | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(190,2)                | 88           | 210/11            | 63,15 5,30<br>63,15 5,22 |
| H              | H              | Cl                                            | H              | C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(224,7)               | 91           | 197/98            | 66,59 3,96<br>66,52 4,05 |
| Cl             | H              | Cl                                            | H              | C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(259,1) | 68           | 227/28            | 46,36 3,11<br>46,54 3,14 |
| Cl             | H              | Cl                                            | Cl             | C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(293,6) | 72           | 273/74<br>(Zers.) | 40,92 2,40<br>40,64 2,57 |
| Cl             | Cl             | Cl                                            | Cl             | C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(328,0) | 89           | 275/76<br>(Zers.) | 36,62 1,84<br>36,70 1,88 |
| H              | H              | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(262,3)                | 74           | 209/10            | 59,53 5,38<br>59,72 5,46 |
| H              | H              | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                 | H              | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(266,3)                | 78           | 217/18            | 72,16 5,30<br>72,05 5,36 |
| H              | H              | SO <sub>3</sub> H                             | H              | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S<br>(270,3)              | 97           | 313/15<br>(Zers.) | 44,44 3,73<br>44,31 3,91 |



Tabelle 3.: 1-(2-Hydroxy-phenyl)-3-methoxycarbonyl-5-pyrazolone



| R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup> | R <sup>3</sup>                                | R <sup>4</sup> | Summenformel                                                                            | Ausb.  | Schmp. | Ber./Gef. |      |
|----------------|----------------|-----------------------------------------------|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-----------|------|
|                |                |                                               |                | (Mol.-Gew.)                                                                             | (%)    | (°C)   | %-C       | %-H  |
| H              | H              | H                                             | H              | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(234,2)                | 92     | 188/89 | 56,41     | 4,30 |
|                |                |                                               |                |                                                                                         |        |        | 56,46     | 4,17 |
| H              | H              | Cl                                            | H              | C <sub>11</sub> H <sub>9</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(268,7)               | 89     | 234/35 | 49,17     | 3,38 |
|                |                |                                               |                |                                                                                         |        | Zers.  | 49,24     | 3,39 |
| Cl             | H              | Cl                                            | H              | C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(303,1) | 98     | 220/22 | 43,59     | 2,66 |
|                |                |                                               |                |                                                                                         |        | Zers.  | 43,38     | 2,86 |
| Cl             | H              | Cl                                            | Cl             | C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub><br>(337,6) | quant. | 260/61 | 39,14     | 2,09 |
|                |                |                                               |                |                                                                                         |        |        | 38,89     | 2,32 |
| H              | H              | CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | H              | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub><br>(306,3)                | 83     | 189/90 | 54,90     | 4,61 |
|                |                |                                               |                |                                                                                         |        |        | 54,75     | 4,68 |
| H              | H              | SO <sub>3</sub> H                             | H              | C <sub>11</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> S<br>(314,3)              | 56     | 278/79 | 42,04     | 3,21 |
|                |                |                                               |                |                                                                                         |        | Zers.  | 41,72     | 8,74 |







## L e b e n s l a u f

Am 30. Juni 1935 wurde ich, Karl Wagner, als drittes Kind des Schmiedes Ernst Wagner und seiner Ehefrau Maria, geborene Volkenand, in Heringen/Werra geboren.

Nach dem Volksschulbesuch von 1941 bis 1946 trat ich in das neugegründete Realgymnasium in Heringen ein. Am 15. März 1955 bestand ich hier die Reifeprüfung.

Seit dem Wintersemester 1955/56 studierte ich Chemie an der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Juni 1959 legte ich das Vorexamen, im Juli 1962 das mündliche Hauptexamen für Diplomchemiker ab. Unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W.Ried fertigte ich von November 1962 bis Februar 1964 meine Diplomarbeit an: "Über die Umsetzung von o-Chinondiaziden mit Keten."

Die vorstehende Arbeit stand ebenfalls unter der Leitung von Herrn Professor Dr. W.Ried und wurde in der Zeit von März 1964 bis September 1967 durchgeführt.

Seit Februar 1963 bin ich als wissenschaftliche Hilfskraft im Institut für Organische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität angestellt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

M.Czerny, H.Dänzer, F.Dessauer, J.Fischer, H.Fritz, H.Hartmann, W.Hartner, A.Magnus, H.Müser, H. O'Daniel, E.Pietsch, W.Ried, G.Richter-Bernburg, P.Royen, L.Sauer, H.L.Schläfer, J.Schmidt-Thomé, C.Staff, W.Sturmfels, H.-J.Teuber, Th.Wieland, M.Wilk und K.Winnacker.









